

**Process for the industrial production of dimethoxyethanal**

AG

**Patent number:** EP0607722  
**Publication date:** 1994-07-27  
**Inventor:** DRESSAIRE GILLES (FR); SCHOUTEETEN ALAIN (FR)  
**Applicant:** HOECHST FRANCE (FR)  
**Classification:**  
- **international:** C07C45/71; C07C45/82; C07C47/198  
- **european:** C07C45/71; C07C45/82  
**Application number:** EP19930403158 19931223  
**Priority number(s):** FR19930000470 19930119

**Also published as:**

US5426239 (A1)  
JP6234689 (A)  
FR2700535 (A1)  
FI940265 (A)  
EP0607722 (B1)

**Cited documents:**

EP0249530

Report a data error here

**Abstract of EP0607722**

Process for the continuous preparation of dimethoxyethanal (DME) in which glyoxal, as a 70 weight % aqueous solution, is continuously reacted with 8 to 12 mol of methanol/mol of glyoxal in the presence of a cation exchange resin and the reaction solution obtained is then subjected to a first distillation, at atmospheric pressure, in order to recover more than 90% of the unconverted methanol which is recycled, and then to a second distillation, at a pressure below 10 +/- 2 kPa, in order to isolate an aqueous mixture containing most of the DME and of the 1,1,2,2-tetramethoxyethane (TME) formed. This mixture, after dilution with water (water/TME molar ratio 29 +/- 4), is subjected to a distillation, at a pressure below 19 kPa, in order to remove, at the head, an aqueous mixture containing more than 98.5% of the TME present and to thus obtain an aqueous DME solution with a purity greater than 98.5%, and, in parallel with these operations, the aqueous mixture containing the TME as well as the distillation foot emerging from the distillation column of the aqueous mixture containing most of the DME and of the TME is continuously treated, while hot, in the presence of a cation exchange resin in order to obtain a water/methanol/glyoxal mixture from which the methanol is evaporated, which methanol is recycled with the methanol recovered above, after which half is recycled with the starting aqueous glyoxal solution, after having been concentrated, and half is recycled with the aqueous mixture containing the TME.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

AG



(11) Numéro de publication: **0 607 722 A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **93403158.4**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07C 45/71, C07C 45/82,  
C07C 47/198**

(22) Date de dépôt: **23.12.93**

(30) Priorité: **19.01.93 FR 9300470**

(43) Date de publication de la demande:  
**27.07.94 Bulletin 94/30**

(84) Etats contractants désignés:  
**CH DE FR GB LI**

(71) Demandeur: **SOCIETE FRANCAISE HOECHST**  
Société anonyme dite:  
**Tour Roussel Hoechst**  
**1 Terrasse Bellini**  
**F-92800 Puteaux(FR)**

(72) Inventeur: **Dressaire, Gilles**  
**7, rue de la Pierre Sautée**  
**F-60350 Trosly Breuil(FR)**  
Inventeur: **Schouteeten, Alain**  
**17, rue de Normandie**  
**F-95460 Ezanville(FR)**

(74) Mandataire: **Rinuy, Santarelli**  
**14, avenue de la Grande Armée**  
**F-75017 Paris (FR)**

(54) **Procédé continu de fabrication industrielle du diméthoxyéthanal.**

(57) Procédé de préparation continu du diméthoxyéthanal (DME) dans lequel on fait réagir, en continu, du glyoxal en solution aqueuse à 70 % pondéral avec 8 à 12 moles de méthanol/mole de glyoxal, en présence d'une résine échangeuse de cations, puis que la solution réactionnelle obtenue, est soumise à une première distillation, à la pression atmosphérique, pour récupérer plus de 90 % du méthanol non transformé qui est recyclé, puis à une deuxième distillation sous une pression inférieure à  $10 \pm 2$  kPa pour isoler un mélange aqueux contenant la majeure partie du DME et du tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane (TME) formés. Ce mélange, après dilution avec de l'eau (rapport molaire eau/TME  $29 \pm 4$ ), est soumis à une distillation sous une pression inférieure à 19 kPa pour éliminer en tête un mélange aqueux contenant plus de 98,5 % du TME présent et obtenir ainsi une solution aqueuse de DME de pureté supérieure à 98,5 %, et que, parallèlement à ces opérations, on traite en continu, à chaud, en présence d'une résine échangeuse de cations, le mélange aqueux contenant le TME ainsi que le pied de distillation issu de la colonne de distillation du mélange aqueux conte-

nant la majeure partie du DME et du TME, pour obtenir un mélange eau-méthanol-glyoxal duquel on évapore le méthanol qui est recyclé avec le méthanol récupéré précédemment, avant d'être pour moitié recyclé avec la solution aqueuse de glyoxal de départ après avoir été concentré et pour moitié recyclé avec le mélange aqueux contenant le TME.

EP 0 607 722 A1

La présente invention concerne un procédé continu de fabrication industrielle du diméthoxyéthanal.

Le diméthoxyéthanal, désigné ci-après DME, est un synthon de formyloléfination connu autorisant l'accès à des produits doués de propriétés physiologiques ou aromatiques intéressantes (E.J. COREY et al, J.Amer.Chem.Soc., 1988, 110, 649-650 ; A.STAMBOULI et al, Tetrahedron Letters, 1987, 27, 5301-02 ; brevets des Etats Unis d'Amérique N° 4.171.318 et 4.011.233 ; brevet suisse N° 590.857 ; brevet allemand N° 2.418.142, demande de brevet européen N° 0.246.646).

Le DME peut être préparé notamment, soit par réduction de l'ozonide du diméthylacétal de l'acroléine (demande de brevet européen N° 0.146.784), soit par clivage oxydant du dihydroxy-2,3 tétraméthoxy-1,1,4,4, butane (L.A YANOVSKAYA et al, Izv. Akad.Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1963, 857-65), soit par hydrolyse ménagée de l'acétoxy-1 triméthoxy-1,2,2 éthane (A.STAMBOULI et al, Tetrahedron Letters, 1986, 26, 4149-52), soit par monoacétalisation du glyoxal (demande de brevet européen N° 0.249.530, A.STAMBOULI et al, Bull.Soc.Chim. France, 1988, 95-100, et H.SANGSARI et al, Synthetic Comm. 1988, 18, 1343). Ces procédés sont toutefois difficiles à mettre en oeuvre pour une production industrielle en grande quantité du fait qu'ils sont, soit dangereux (risque d'explosion de l'ozonide du diméthylacétal de l'acroléine, cf demande de brevet allemand N° 2.514.001), soit onéreux en raison de l'emploi de matières premières coûteuses ou de la nécessité d'effectuer en fin de réaction des purifications délicates par distillation.

Afin d'obvier à ces inconvénients, la demanderesse a découvert un procédé continu, industriel, de préparation du DME à partir du glyoxal en solution aqueuse.

Selon l'invention, on obtient en continu, une solution aqueuse contenant pondéralement plus de 60 % de DME, de pureté supérieure à 98,5 % avec un rendement quasi quantitatif par rapport au glyoxal mis en oeuvre par un procédé caractérisé par le fait que l'on fait réagir, en continu, du glyoxal en solution aqueuse à 70 % en poids environ avec de 8 à 12 moles de méthanol par mole de glyoxal mis en oeuvre, en présence d'une résine échangeuse de cations, à groupements sulfoniques sous forme acide, puis que la solution réactionnelle neutre obtenue, contenant pondéralement moins de 1,5 % de glyoxal, est soumise à une première distillation, à la pression atmosphérique, pour récupérer plus de 90 % du méthanol non transformé qui est recyclé, puis à une deuxième distillation sous une pression inférieure à  $10 \pm 2$  kPa pour isoler un mélange aqueux contenant la majeure partie du DME et du tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane

(désigné ci-après TME) formés, que ce mélange, après dilution avec de l'eau de manière à ce que le rapport molaire eau sur TME soit de  $29 \pm 4$ , est soumis à une distillation sous une pression inférieure à 19 kPa pour éliminer dans les fractions de tête un mélange aqueux contenant plus de 98,5 % du TME présent et obtenir ainsi une solution aqueuse de DME de pureté supérieure à 98,5 % qui est, si désiré, concentrée sous pression réduite afin d'obtenir la concentration souhaitée en DME, et que, parallèlement à ces opérations, on traite en continu, à chaud, en présence d'une résine échangeuse de cations à groupements sulfoniques sous forme acide, le mélange aqueux contenant le TME ainsi que le pied de distillation issu de la colonne de distillation du mélange aqueux contenant la majeure partie du DME et du TME, pour obtenir un mélange eau-méthanol-glyoxal duquel on évapore le méthanol qui est recyclé avec le méthanol récupéré précédemment, avant d'être pour moitié recyclé avec la solution aqueuse de glyoxal de départ après avoir amené sa concentration en glyoxal à 70 % en poids environ par évaporation sous pression réduite, et pour moitié recyclé avec le mélange aqueux contenant le TME.

Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre de l'invention, le procédé continu ci-dessus décrit est réalisé de la manière suivante :

A) La réaction du glyoxal avec le méthanol est effectuée en continu, à la pression atmosphérique :

- dans une colonne thermostatée à une température de  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  ;
- par percolation d'une mmole environ de glyoxal en solution aqueuse par x heure et par y ml d'une résine échangeuse de cations, à groupements sulfoniques sous forme acide, présentant une capacité d'échange de  $3 \pm 2$  meq/ml, x et y étant deux nombres positifs, inférieurs à 10 tels que  $xy = 1$ , avantageusement  $x = y = 1$ .

B) La purification de la solution réactionnelle est effectuée :

- en continu, à pH neutre ;
- en isolant en premier lieu, par évaporation le méthanol non transformé qui est ensuite recyclé, puis par distillation sous une pression inférieure à  $10 \pm 2$  kPa et à une température d'environ  $75^\circ\text{C}$ , plus de 75 % en poids du DME et du TME formés en mélange avec de l'eau et le méthanol résiduel et en récupérant simultanément dans le pied de distillation le glyoxal non transformé ainsi que le DME et le TME résiduels ;
- en diluant le distillat précédent contenant la majeure partie du DME formé avec de l'eau de manière à ce que le rapport mo-

laire eau sur TME soit d'environ  $29 \pm 1$ , puis en le soumettant à une distillation sous pression réduite, à une température inférieure à  $70 \pm 5^\circ\text{C}$ , pour récupérer  $99 \pm 1\%$  du TME présent en mélange avec de l'eau et le méthanol résiduel;

- en isolant le TME formé sous la forme d'un mélange aqueux contenant pondéralement environ de 50 à 75 % d'eau ;
- en décomposant à chaud, en présence d'une résine échangeuse de cations à groupements sulfoniques sous forme acide, le TME en solution aqueuse isolé précédemment en un mélange eau-méthanol-glyoxal duquel on sépare le méthanol par évaporation qui est ensuite recyclé, puis, sur la moitié de la solution résiduelle, l'eau en excès de manière à obtenir une solution aqueuse de glyoxal à 70 % en poids environ qui est également recyclée, l'autre moitié étant recyclée dans le milieu de décomposition ;
- en effectuant la décomposition précédente dans une colonne identique à celle utilisée pour effectuer la réaction du glyoxal avec le méthanol, thermostatée à une température de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  et remplie de la même quantité de la même résine échangeuse de cations ;
- en introduisant dans la colonne de décomposition du TME, d'une part le pied de distillation contenant le glyoxal non transformé ainsi que du DME et du TME résiduels et d'autre part, la moitié du milieu d'hydrolyse issu de cette décomposition après récupération du méthanol formé par évaporation.

Le DME pur est isolable de sa solution aqueuse par évaporation de l'eau sous pression réduite en présence éventuellement d'un tiers solvant organique donnant un azéotrope avec l'eau suivie, si désiré, d'une distillation sous pression réduite. Le DME est un liquide incolore, facilement polymérisable, distillant à  $59 \pm 2^\circ\text{C}$  sous une pression de  $5,3 \pm 0,3$  kPa.

L'exemple suivant illustre la présente invention sans toutefois la limiter. Sauf indication contraire, les pourcentages indiqués sont des pourcentages pondéraux.

#### EXEMPLE 1

Dans une colonne R1, équipée d'une double enveloppe, de 80 cm de diamètre et de 250 cm de longueur, thermostatée à  $60 \pm 3^\circ\text{C}$  par une circulation d'eau chaude dans l'enceinte extérieure et contenant 1000 l d'une résine échangeuse de cations à groupements sulfoniques sous forme acide,

d'une capacité d'échange de  $3 \pm 2$  meq/ml, on fait circuler, à la pression atmosphérique et à vitesse constante, 467 kg/h d'un mélange, contenant en proportions molaires, 83,45 % de méthanol, 9,60 % d'eau et 6,95 % de glyoxal. En sortie de colonne, la solution réactionnelle neutre, contenant pondéralement moins de 1,5 % de glyoxal non transformé, est distillée dans une colonne C1 pour récupérer environ 92% du méthanol présent qu'on recueille en mélange avec 2 à 5 % d'eau, puis elle est distillée, sous une pression de 11 kPa, dans un évaporateur C2 où l'on recueille les fractions de tête contenant les acétals de glyoxal, le méthanol résiduel et moins de 0,05 % du glyoxal, lesquelles, après distillation en continu avec  $125 \pm 30$  kg/h d'eau sont de nouveau distillées sous une pression de 17 kPa dans une colonne C3 où l'on recueille en tête de colonne un mélange aqueux contenant le méthanol et environ 99 % du TME résiduels et en pied de colonne 430 moles/h de DME de pureté supérieure à 98,75 % en solution aqueuse, qui si désiré, peut être concentrée dans une colonne C4 pour obtenir une solution aqueuse contenant 70 % de DME d'une pureté supérieure à 98,75%.

Les fractions de tête de la colonne C3 sont mélangées en continu avec d'une part, le pied de la colonne C2 et d'autre part, 50 % du pied de la colonne C5 indiquée ci-après, puis le mélange est envoyé dans une colonne R2, identique à la colonne R1, contenant la même quantité de la même résine échangeuse de cations sous forme acide et thermostatée à  $85 \pm 2^\circ\text{C}$  par une circulation d'eau chaude. En sortie de colonne R2, on obtient un mélange ne contenant que de l'eau, du glyoxal et du méthanol qui est distillé dans une colonne C5 pour séparer en tête plus de 99 % du méthanol présent en mélange avec 1 à 5 % d'eau et en pied de colonne un mélange de glyoxal et d'eau qui est pour moitié recyclé dans la colonne R2 et pour moitié recyclé dans la colonne R1 après avoir été concentré dans une colonne C6 pour obtenir une solution aqueuse de glyoxal à 70 % ; on recycle ainsi environ 565 moles/h de glyoxal. Les mélanges méthanol-eau recueillis en tête des colonnes C1 et C5 sont réunis puis distillés dans une colonne C7 où l'on recueille en tête de colonne environ 11,1 kmole/h de méthanol qui sont recyclés dans la colonne R1. On obtient ainsi, en continu, du DME de pureté supérieure à 98,75 % en solution aqueuse avec un rendement supérieur à 99% par rapport au glyoxal consommé.

En marche continue, la colonne C6 est alimentée avec environ 63 kg/h d'une solution aqueuse de glyoxal à 40% en poids, soit environ 434 moles/h, et la colonne C7 est alimentée avec environ 29 kg/h (905 moles/h) de méthanol et l'on obtient environ 430 moles/h de DME en solution aqueuse qui peut être soit diluée avec de l'eau, soit concen-

trée sous pression réduite, afin d'obtenir la concentration souhaitée en DME.

## Revendications

1. Procédé de préparation continu du diméthoxyéthanal caractérisé par le fait que l'on fait réagir, en continu, du glyoxal en solution aqueuse à 70 % en poids environ avec de 8 à 12 moles de méthanol par mole de glyoxal mis en oeuvre, en présence d'une résine échangeuse de cations, à groupements sulfoniques sous forme acide, puis que la solution réactionnelle neutre obtenue, contenant pondéralement moins de 1,5 % de glyoxal, est soumise à une première distillation, à la pression atmosphérique, pour récupérer plus de 90 % du méthanol non transformé qui est recyclé, puis à une deuxième distillation sous une pression inférieure à  $10 \pm 2$  kPa pour isoler un mélange aqueux contenant la majeure partie du diméthoxyéthanal et du tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane formés, que ce mélange, après dilution avec de l'eau de manière à ce que le rapport molaire eau sur tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane soit de  $29 \pm 4$ , est soumis à une distillation sous une pression inférieure à 19 kPa pour éliminer dans les fractions de tête un mélange aqueux contenant plus de 98,5 % du tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane présent et obtenir ainsi une solution aqueuse de diméthoxyéthanal de pureté supérieure à 98,5 % qui est, si désiré, concentrée sous pression réduite afin d'obtenir la concentration souhaitée en diméthoxyéthanal, et que, parallèlement à ces opérations, on traite en continu, à chaud, en présence d'une résine échangeuse de cations à groupements sulfoniques sous forme acide, le mélange aqueux contenant le tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane ainsi que le pied de distillation issu de la colonne de distillation du mélange aqueux contenant la majeure partie du diméthoxyéthanal et du tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane, pour obtenir un mélange eau-méthanol-glyoxal duquel on évapore le méthanol qui est recyclé avec le méthanol récupéré précédemment, avant d'être pour moitié recyclé avec la solution aqueuse de glyoxal de départ après avoir amené sa concentration en glyoxal à 70 % en poids environ par évaporation sous pression réduite, et pour moitié recyclé avec le mélange aqueux contenant le tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est effectué par percolation d'une mmole de glyoxal en solution aqueuse, par x heure et par y ml d'une résine échangeuse de cations, à groupements sulfoniques,

sous forme acide, présentant une capacité d'échange de  $3 \pm 2$  meq/ml, x et y représentant deux nombres positifs, inférieurs à 10 tels que  $xy = 1$ .

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait qu'il est effectué par percolation en présence de 1 ml d'une résine échangeuse de cations, à groupements sulfoniques, sous forme acide, présentant une capacité d'échange de  $3 \pm 2$  meq/ml, par heure et par mmole de glyoxal mis en oeuvre.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la réaction du glyoxal en solution aqueuse avec le méthanol est effectuée à une température de  $60 \pm 5^\circ \text{C}$ .
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la purification de la solution aqueuse brute de réaction du glyoxal en solution aqueuse avec le méthanol est effectuée en éliminant successivement le méthanol non transformé, le glyoxal résiduel et enfin le tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane formé.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane est éliminé de la solution réactionnelle par distillation d'un mélange eau-tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane formé est décomposé en milieu aqueux en glyoxal et méthanol, en présence d'une résine échangeuse de cations à groupements sulfoniques sous forme acide.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'avant l'élimination du tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane de la solution réactionnelle, cette dernière est diluée avec de l'eau de manière à ce que le rapport molaire eau sur tétraméthoxy-1,1,2,2 éthane soit de  $29 \pm 4$ .



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 93 40 3158

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
D,A	EP-A-0 249 530 (SOCIETE FRANCAISE HOECHST) * le document en entier * ---	1	C07C45/71 C07C45/82 C07C47/198
D,A	BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE no. 1, 1988, PARIS FR pages 95 - 100 A. STAMBOULI ET AL. 'Les dialkoxy - 2,2 éthanals, synthons difonctionnels à deux carbones : préparation par acétalisation du glyoxal et quelques applications en synthèse.' * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22 Février 1994	Examinateur Bonnevalle, E
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons * : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1501 (01.82) (P.O.C.B.)